

Process for the arylation of olefines

Patent number: EP0508264
Publication date: 1992-10-14
Inventor: BADER AXEL DR (DE); ARLT DIETER PROF DR (DE);
FIEDEL DIETMAR DR (DE); MEIER STEFAN DR (DE)
Applicant: BAYER AG (DE)
Classification:
- **International:** C07C51/353; C07C63/66; C07C67/343; C07C69/618;
C07C69/76; C07C303/32; C07C309/29; C07C309/32
- **European:** C07B37/04; C07C63/66; C07C67/343; C07C303/32
Application number: EP19920105452 19920330
Priority number(s): DE19914111620 19910410; DE19914111653 19910410;
DE19914111657 19910410

Also published as:

US5231223 (A1)
JP5140023 (A)
EP0508264 (B1)

Cited documents:

DE2325302
EP0405389

Report a data error here

Abstract not available for EP0508264

Abstract of corresponding document: **US5231223**

Substituted olefins of the formula (I) (I) are prepared by reaction of a compound of the formula (II) (II) with a compound of the formula (III) R-CH-CH₂ in the presence of an organic and/or inorganic palladium salt as a catalyst using water and/or an alcohol as a solvent, the substituents and indices being defined in the disclosure.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 508 264 A1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: **92105452.4**

⑳ Anmeldetag: **30.03.92**

⑤① Int. Cl.⁵: **C07C 303/32, C07C 51/353,
C07C 67/343, C07C 309/29,
C07C 309/32, C07C 63/66,
C07C 69/76, C07C 69/618**

③① Priorität: **10.04.91 DE 4111653
10.04.91 DE 4111620
10.04.91 DE 4111657**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.10.92 Patentblatt 92/42

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

⑦① Anmelder: **BAYER AG**

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

⑦② Erfinder: **Bader, Axel, Dr.
Heymannstrasse 40**

W-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: **Arlt, Dieter, Prof. Dr.**

Rybniker Strasse 2

W-5000 Köln 80(DE)

Erfinder: **Fiedel, Dietmar, Dr.**

Mutzbroicher Strasse 25a

W-5068 Odenthal-Volswinkel(DE)

Erfinder: **Meler, Stefan, Dr.**

Obere Strasse 14

W-5090 Leverkusen 3(DE)

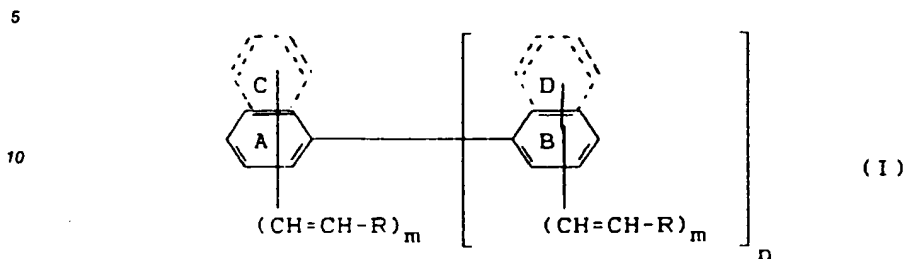
⑤④ Verfahren zur Arylierung von Olefinen.

⑤⑦ Substituierte Olefine werden aus Aryldiazoniumsalzen und Olefinen in Gegenwart eines Palladiumkatalysators und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base hergestellt.

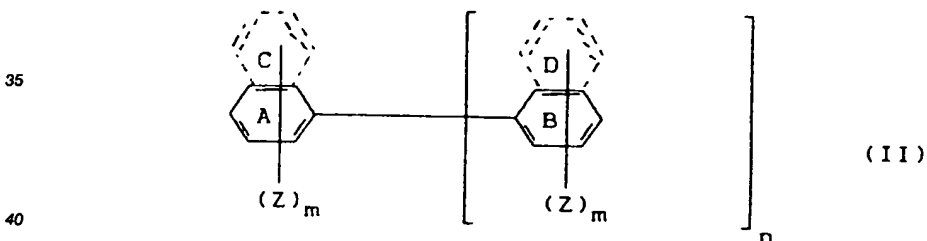
EP 0 508 264 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Arylolefinen, dadurch gekennzeichnet, daß man Aryldiazoniumsalze in Gegenwart eines Palladium-Katalysators mit Olefinen umsetzt.

Vorzugsweise dient das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I)



- 15
- worin
- R für H, C₁-C₁₂-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C₆-C₁₀-Aryl, gegebenenfalls substituiertes Hetaryl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen und 1 bis 3 Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, sowie für CN, COOM, COO-C₁-C₁₂-Alkyl oder SO₃M steht,
- 20 n für 0 oder 1 steht,
- wobei für den Fall, daß n für Null steht, die freie Valenz an Ring A durch Wasserstoff abgesättigt ist,
- m für 1 oder 2 steht
- und
- 25 die Ringe A, B, C, D und die genannten Aryl- oder Hetarylreste weiterhin durch einen oder mehrere Substituenten aus der Reihe Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, CF₃, OCF₃, CN, NO₂, COOM, COO-C₁-C₁₂-Alkyl, SO₃M, CO-C₁-C₁₂-Alkyl, CO-C₆-C₁₀-Aryl, C₆-C₁₀-Aryl, Hetaryl, gegebenenfalls durch C₁-C₁₂-Alkyl substituiertes Amino, substituiert sein können und
- M ein übliches Kation bedeutet
- 30 durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (II)



- worin
- Z für N₂⁺G steht,
- 45 G für ein übliches Gegenion steht und
- m und n die oben genannte Bedeutung haben,
- wobei für den Fall, daß n für Null steht, die freie Valenz an Ring A durch Wasserstoff abgesättigt ist,
- und die Ringe A, B, C und D gegebenenfalls durch einen oder mehrere der oben für diese Ringe genannten Substituenten substituiert sein können
- 50 mit einer Verbindung der Formel (III)



- worin
- 55 R die oben genannte Bedeutung hat,
- in Gegenwart eines Palladiumkatalysators.
- Insbesondere können die Arylreste in der Definition von R für die Ringe A und B oder die anellierten Ringsysteme AC bzw. BD stehen.

Übliche Gegenionen G sind zum Beispiel Halogenidionen wie z.B. Chlorid oder Bromid, weiterhin Sulfat, Hydrogensulfat, Nitrat, Phosphat, Acetat oder Tetrafluorborat. Vorzugsweise steht G für ein Gegenion aus der Reihe Chlorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Tetrafluorborat, Acetat.

Tragen die Ringe A, B, C oder D negativ geladene Substituenten wie z.B. SO_3^- , dann können die Verbindungen der Formel (II) auch als innere Salze vorliegen.

Geeignete Kationen M sind z.B. Protonen, Alkaliionen, insbesondere Natrium- und Kaliumionen, Erdalkalitionen oder Ammoniumionen.

Als Beispiele für Verbindungen der Formel (II) seien genannt:

Die isomeren Diazobenzolsulfonsäuren wie 2-, 3- oder 4-Diazobenzolsulfonsäure, die isomeren Bis-(diazobenzolsulfonsäuren wie 2,4-Bis-(diazobenzolsulfonsäure oder 2,5-Bis-(diazobenzolsulfonsäure, die isomeren Diazobenzoldisulfonsäuren wie Diazobenzol-2,4-disulfonsäure, Diazobenzol-3,5-disulfonsäure und Diazobenzol-2,5-disulfonsäure, die isomeren Bis-(diazobenzoldisulfonsäuren wie 1,4-Bis-(diazobenzol-2,6-disulfonsäure oder 1,3-Bis-(diazobenzol-4,6-disulfonsäure, weiterhin 2-, 3- oder 4-Diazobenzoessäure, 2-, 3- oder 4-Diazobenzoessäure- C_1 - C_{12} -alkylester, wie 2-, 3- oder 4-Diazobenzoessäuremethylester, 2-, 3- oder 4-Diazobenzoessäureethylester, 2-, 3- oder 4-Diazobenzoessäure-n-propylester, 2-, 3- oder 4-Diazobenzoessäure-i-propylester, 2-, 3- oder 4-Diazobenzoessäure-n-butylester, 2-, 3- oder 4-Diazobenzoessäure- C_6 - C_{10} -arylester wie 2-, 3- oder 4-Diazobenzoessäurephenylester, 3- oder 4-Diazobenzol-1,2-dicarbonsäure, 3- oder 4-Diazobenzol-1,2-dicarbonsäuredi- C_1 - C_{12} -alkylester wie 3- oder 4-Diazobenzol-1,2-dicarbonsäuredimethylester oder 3- oder 4-Diazobenzol-1,2-dicarbonsäurediethylester, 3- oder 4-Diazobenzol-1,2-dicarbonsäureanhydrid, 2-, 3- oder 4-Diazobenzonitril, 3- oder 4-Diazophthalodinitril oder Diazo- C_1 - C_{12} -alkoxybenzole wie 2-, 3- oder 4-Diazomethoxybenzol, 2-, 3- oder 4-Diazoethoxybenzol, 2-, 3- oder 4-Diazotert-butoxybenzol, 2-, 3- oder 4-Diazophenyl- C_6 - C_{10} -arylether, 2-, 3- oder 4-Diazonitrobenzol, 2-, 3- oder 4-Diazo-fluorbenzol, 2-, 3- oder 4-Diazo-chlorbenzol, 2-, 3- oder 4-Diazobrombenzol, 2-, 3- oder 4-Diaziobenzol, die isomeren Diazofluorchlorbenzole wie 3-Diazo-2-fluorchlorbenzol, die isomeren Diazobromchlorbenzole, die isomeren Diazofluorbrombenzole, die isomeren Diazodifluorbenzole, die isomeren Diazodichlorbenzole, die isomeren Diazodibrombenzole, die isomeren Diazodiiodbenzole, 2-, 3- oder 4-Diazo(trifluormethylbenzol), (2-, 3- oder 4-Diazophenyl)- C_1 - C_{12} -alkylketone wie 2-, 3- oder 4-Diazoacetophenon, (2-, 3- oder 4-Diazophenyl)- C_6 - C_{10} -Arylketone wie 2-, 3- oder 4-Diazobenzophenon, 2-, 3- oder 4-Diazo- C_1 - C_{12} -Alkylbenzole wie 2-, 3- oder 4-Diazotoluol, die isomeren 2-, 3- oder 4-Diazodi- C_1 - C_{12} -alkylbenzole wie 3- oder 4-Diazo-o-xylol, die isomeren Bis-(diazodi- C_1 - C_{12} -alkylbenzole, wie 2,3-Bis-(diazodi)-toluol, 2,4-Bis-(diazodi)-toluol, 2,5-Bis-(diazodi)-toluol oder 2,6-Bis-(diazodi)-toluol, ferner Bis-(diazodi)-di- C_1 - C_{12} -alkylbenzole, 2-, 3- oder 4-Diazo- C_6 - C_{10} -arylbenzole wie 2-, 3- oder 4-Diazobiphenyl, 2-, 3- oder 4-Diazoaminobenzol, 2-, 3- oder 4-Diazophenol. Weiter seien genannt die isomeren Diazonaphthalinsulfonsäuren wie 8-Diazo-2-naphthalinsulfonsäure, 8-Diazo-1-naphthalinsulfonsäure, 7-Diazo-1-naphthalinsulfonsäure, 6-Diazo-2-naphthalinsulfonsäure, 5-Diazo-2-naphthalinsulfonsäure, 5-Diazo-1-naphthalinsulfonsäure, 4-Diazo-2-naphthalinsulfonsäure, 2-Diazonaphthalin-1-sulfonsäure, 1-Diazo-2-naphthalinsulfonsäure, die isomeren Diazonaphthalindisulfonsäuren wie 7-Diazo-1,3-naphthalindisulfonsäure, 3-Diazo-2,6-naphthalindisulfonsäure, 3-Diazo-2,7-naphthalindisulfonsäure, 4-Diazo-1,3-naphthalindisulfonsäure, 4-Diazo-1,5-naphthalindisulfonsäure, 4-Diazo-1,6-naphthalindisulfonsäure, 4-Diazo-1,7-naphthalindisulfonsäure, 4-Diazo-2,6-naphthalindisulfonsäure, 6-Diazo-1,3-naphthalindisulfonsäure, 8-Diazo-1,3-naphthalindisulfonsäure, 3-Diazo-1,5-naphthalindisulfonsäure, 4-Diazo-2,7-naphthalindisulfonsäure, 5-Diazo-1,3-naphthalindisulfonsäure, die isomeren Bis-(diazonaphthalinsulfonsäuren und Bis-(diazonaphthalindisulfonsäuren wie 3,4-Bis-(diazonaphthalinsulfonsäure, 4,5-Bis-(diazonaphthalinsulfonsäure, 3,8-Bis-(diazonaphthalindisulfonsäure, 4,8-Bis-(diazonaphthalindisulfonsäure, 5,6-Bis-(diazonaphthalindisulfonsäure, 4,5-Bis-(diazonaphthalindisulfonsäure, ferner Bis-(diazonaphthalin)-biphenyl-mono- und disulfonsäuren wie 4,4'-Bis-(diazonaphthalin)-3-sulfonsäure und 4,4'-Bis-(diazonaphthalin)-3,3'-disulfonsäure.

Als Beispiele für Verbindungen der Formel (III) seien genannt Ethylen, Propylen, Butylen, gegebenenfalls substituierte Vinyl- C_6 - C_{10} -aromaten wie Styrol oder die isomeren Vinylnaphthaline, 2-, 3- oder 4-Fluorstyrol, 2-, 3- oder 4-Chlorstyrol, 2-, 3- oder 4-Bromstyrol, 2-, 3- oder 4-Iodstyrol, 2-, 3- oder 4-Cyanostyrol, 2-, 3- oder 4-Nitrostyrol, 2-, 3- oder 4-Styrolcarbonsäure, 2-, 3- oder 4-Styrolcarbonsäure- C_1 - C_{12} -alkylester wie 2-, 3- oder 4-Styrolcarbonsäuremethylester, 2-, 3- oder 4-Styrolcarbonsäure- C_6 - C_{12} -Arylester wie 2-, 3- oder 4-Styrolcarbonsäurephenylester, 2-, 3- oder 4-Styrolsulfonsäure bzw. deren Salze, 3- oder 4-Vinylphthalsäure, 3- oder 4-Vinylphthalsäuredi- C_1 - C_{12} -alkylester wie 3- oder 4-Vinylphthalsäuredimethylester, 3- oder 4-Vinylphthalsäuredi- C_6 - C_{10} -arylester wie 3- oder 4-Vinylphthalsäurediphenylester, 3- oder 4-Vinylphthalsäureanhydrid, Vinylhetareyle wie N-Vinylimidazol oder 2- oder 4-Vinylpyridin, ferner Acrylnitril, Acrylsäure, Acrylsäure- C_1 - C_{12} -alkylester wie Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäure-n-propylester, Acrylsäure-2-ethyl-hexylester, Vinylsulfonsäure bzw. deren Salze.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart eines Palladium-Katalysators durchgeführt.

Die genannten Stoffe können allein oder in beliebigen Gemischen als Katalysatoren eingesetzt werden.

Ar für gegebenenfalls substituiertes C₆-C₁₀-Aryl, vorzugsweise für gegebenenfalls durch

a, b und c unabhängig voneinander für 0, 1 oder 2 stehen, wobei die Summe von a, b und c

25 M vorzugeschriebene maximale Betrag, und die oben angegebene Bedeutung hat.

[illegible]

worin

Ar für gegebenenfalls substituiertes C₆-C₁₀-Aryl, vorzugsweise für gegebenenfalls durch

40 e, f, g und h unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen, wobei die Summe von e, f, g und h

M die oben angegebene Bedeutung hat.

Triphenylphosphantri-(natriumsulfonat), Triphenylphosphan-di-(natriumsulfonat), Triphenylphosphan-mono-

Beispiele für Bis(diarylphosphan)-alkane der Formel (V) sind Bis(diphenylphosphan)-methan, -ethan,

(diphenylphosphan)-ethan-mono-, di-, tri- oder tetra-(natriumsulfonat), Bis-(diphenylphosphan)propan-mono-,

50 Ebenfalls als Komplexbildner geeignet sind gegebenenfalls durch Sulfogruppen substituierte Trihetaryl-

iertes Dibenzylidenacetone

Wenn das emulgationsgemäße Verfahren mit Wasser als Lösungsmittel durchgeführt wird, sind die Komplexbildner im allgemeinen solche bevorzugt, die hydrophile Reste wie z.B. COOH, OH, NH₂ oder

99 SO₂M enthalten, wobei M die oben angegebene Bedeutung hat, insbesondere solche der Formel (IV), die 1 bis 3 Sulfogruppen enthalten, und/oder solche der Formel (V), die 1 bis 4 Sulfogruppen enthalten.

Wird das erfindungsgemäße Verfahren in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt, so sind im allgemeinen sulfogruppenfreie Komplexbildner bevorzugt, insbesondere solche der Formel (IV), worin die

Summe von a, b und c Null ist und/oder der Formel (V), worin die Summe von e, f, g und h Null ist.

Die Komplexe werden vorzugsweise in situ erzeugt; es können aber auch vorgebildete Komplexe der genannten Komplexbildner mit Palladium eingesetzt werden. Beispiele für solche vorgebildeten Komplexe sind Tetrakis-(triphenylphosphan)palladium, Bis(dibenzylidenacetone)palladium, Tris-(dibenzylidenacetone)-di-
 5 palladium, Bis(triphenylphosphan)palladiumdichlorid, Bis(benzonitril)palladiumdichlorid oder auch Bis-(acetonitril)-palladiumdichlorid.

Es können auch Mischungen der genannten Komplexbildner eingesetzt werden. Die genannten Komplexbildner können im Überschuß eingesetzt werden; im allgemeinen verwendet man pro mol Palladium 2 bis 40 mol der genannten Komplexbildner. Die Katalysatoren werden im allgemeinen in einer Menge von
 10 0,001 bis 5 mol-%, bevorzugt von 0,005 bis 1 mol-%, bezogen auf die Verbindung der Formel (II), verwendet.

Es kann von Vorteil sein, das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart von Basen durchzuführen. Geeignete Basen sind z.B. offenkettige oder cyclische sekundäre oder tertiäre Amine, wie z.B. Diethylamin, Triethylamin, Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN), Diaza-
 15 bicycloundecen (DBU), Arylamine, Aryldiamine, Alkali- und Erdalkalisalze von aliphatischen und aromatischen Carbonsäuren, wie z.B. Natrium-, Kalium- oder Calciumacetat, Natrium- oder Kaliumpropionat, Natrium- oder Kaliumlaurat, Natrium- oder Kaliumbenzoat, Alkali- sowie Erdalkalicarbonat, wie z.B. Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Lithiumcarbonat, Calciumcarbonat, Alkali- bzw. Erdalkalihydrogencarbonate, wie z.B. Natriumhydrogencarbonat, Calciumhydrogencarbonat oder auch Alkali- oder Erdalkalihydroxide, wie
 20 z.B. Lithiumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid. Die genannten Basen können alleine oder in beliebigen Mischungen untereinander eingesetzt werden.

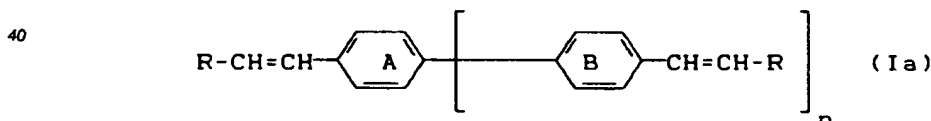
Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise in einem anorganischen oder organischen Lösungsmittel durchgeführt. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Wasser, Amide wie Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon, Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid, Ketone wie Aceton, Ether wie Di-C₂-C₈-alkylether oder
 25 auch Tetrahydrofuran oder Dioxan oder Ethylenglykolmonomethylether oder Ethylenglykoldimethylether oder Propylenglykolmonomethylether, geradkettige oder verzweigte primäre, sekundäre oder tertiäre C₁-C₁₂-Alkohole oder Dirole wie Methanol,

Ethanol, Ethylenglykol, Propanol, Iso-Propanol, n-Butanol, tert.-Butanol, tert.-Amylalkohol, 2-Ethylhexanol, aromatische oder aliphatische Nitrile wie Benzonitril oder Acetonitril, gegebenenfalls halogenierte
 30 aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Chlorbzöl, Dichlorbenzol, Chloroform, Methylchlorid, Tetrachlorkohlenstoff.

Es können auch Gemische der obengenannten Lösungsmittel eingesetzt werden, auch solche, die Zwephasensysteme bilden.

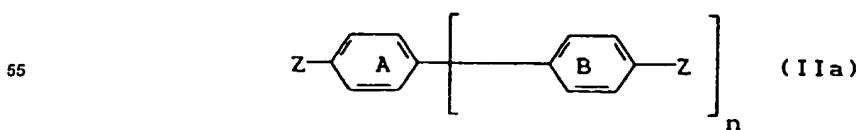
Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen -20 und 150 °C, vorzugsweise zwischen 0 und 120 °C, besonders bevorzugt zwischen 20 und 90 °C durchgeführt.
 35

Insbesondere dient das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (Ia)



45
 worin

R und n die für Formel (I) angegebene Bedeutung haben, wobei für den Fall, daß n für Null steht, die freie Valenz am Ring A durch Wasserstoff oder einen für den Ring A genannten Substituenten abgesättigt ist, und die Ringe A und B weitere, wie bei Formel (I) für diese
 50 Ringe angegebene Substituenten tragen können, durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (IIa)



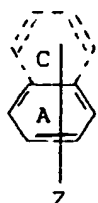
worin

Z und n die für Formel (II) angegebene Bedeutung haben,
und die Ringe A und B weitere, wie bei Formel (II) für diese Ringe angegebene Substituenten tragen können,

5 mit einer Verbindung der Formel (III).

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Verbindungen der Formel (II), vorzugsweise der Formel (IIb)

10



(II b)

15

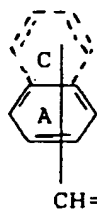
worin

Z die für Formel (II) angegebene Bedeutung hat,

20 und die Ringe A und C gegebenenfalls weitere, wie bei Formel (I) für diese Ringe definierte Reste tragen, mit Ethylen (IIIa) umgesetzt.

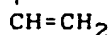
Auf diese Weise werden bevorzugt Verbindungen der Formeln

25

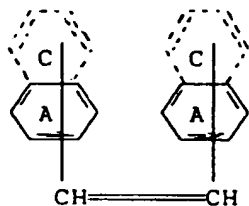


(Ib)

30



35 und



(Ic)

40



45

wobei die Ringe A und C jeweils weitere, wie unter Formel (I) für diese Ringe angegebene, Substituenten tragen können, hergestellt.

Dabei läßt sich das Verhältnis von Vinylaromaten (Ib) zu Diarylethylenverbindungen (Ic) durch die Wahl der Reaktionsbedingungen, insbesondere auch durch die Art der Ethyleneinleitung, beeinflussen.

50 Im allgemeinen erhält man bevorzugt Vinylaromaten (Ib), wenn man die Reaktion unter einem Ethylen-
druck von 6 bis 100 bar, bevorzugt von 8 bis 50 bar durchführt. Nachteilig ist, daß man dabei auf ein
Arbeiten in Autoklaven angewiesen ist.

Diese Reaktion kann aber auch bei niedrigeren als den oben genannten Drucken durchgeführt werden,
55 wenn man das Ethylen mit Hilfe einer Intensivbegasungseinrichtung in die Reaktionsmischung einleitet.

Vorzugsweise wird die Umsetzung mit Ethylen bei Normaldruck oder leicht erhöhtem Druck durchge-
führt, wobei das Ethylen mit Hilfe einer Intensivbegasungseinrichtung in die Reaktionsmischung eingeleitet
wird.

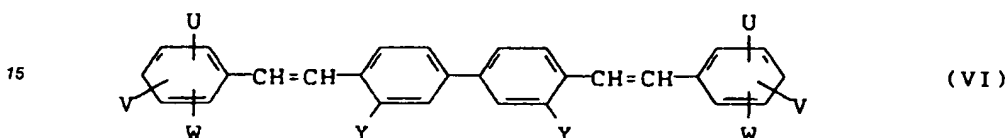
Geeignete Intensivbegasungseinrichtungen sind z.B.: Oberflächenbegaser oder Volumenbegaser wie Kreiselbelüfter, Walzenbelüfter, Wasserstrahlbelüfter, Tauchstrahlbelüfter, Rohrrührer, Rührer mit separater Gaszufuhr, Tauchbelüfter, Fritten, Lochboden, statischer Mischer oder eine Zweistoffdüse, durch die das Reaktionsgemisch und das Ethylen simultan geführt werden.

Es kann günstig sein, die Intensivbegasungseinrichtung durch ein zusätzliches Mischorgan zur Homogenisierung der Reaktionsmischung zu ergänzen.

Solche Intensivbegasungseinrichtungen und Mischorgane sind dem Fachmann bekannt, beispielsweise aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Vol. B2. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1988).

Die Verfahrensprodukte der Formel (I) sind zum Teil bekannt.

Insbesondere dient das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (VI)



20 worin

Y für H oder SO₃M steht,

U, V, W unabhängig voneinander für H, F, Cl, Methyl, Methoxy, CF₃, CN, OCF₃, SO₃M, COOM, COO-C₁-C₁₂-Alkyl stehen,

und M die oben angegebene Bedeutung hat,

25 der Formel (VII)

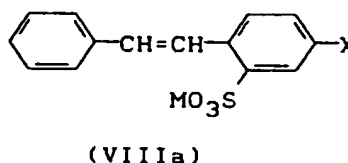
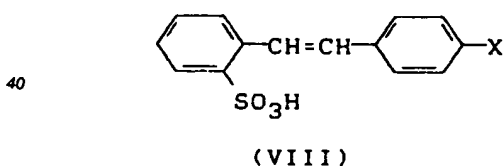


30

worin

der Ring A einen oder mehrere der oben unter Formel (I) für diesen Ring genannten Substituenten tragen kann,

35 sowie der Formeln (VIII) und (VIIIa)



45

worin

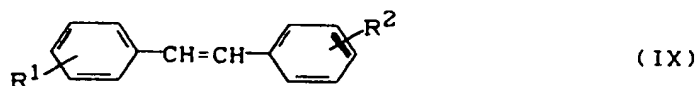
X Chlor, Brom oder Iod bedeutet und

M die oben angegebene Bedeutung hat.

Die Verbindungen der Formeln (VI), (VII), (VIII) und (VIIIa) sind z.T. bekannte optische Aufheller bzw. Vorprodukte für optische Aufheller.

Bisher ging man bevorzugt so vor, daß man anstelle von Verbindungen der Formel (II) die entsprechenden Halogenverbindungen wie z.B. Brombenzol-2-sulfonsäure einsetzte (DE-A 23 25 302). Von Stellungsisomeren freie Halogenbenzolsulfonsäuren, wie die genannte Brombenzol-2-sulfonsäure, sind aber in der Regel schwerer zugänglich als die Verbindungen der Formel (II), sie werden sogar bevorzugt aus Verbindungen der Formel (II) durch Sandmeyer-Reaktion hergestellt. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt es, die Stufe der Halogenbenzolsulfonsäuren einzusparen.

Weitere bevorzugte Verfahrensprodukte entsprechen der Formel (IX)

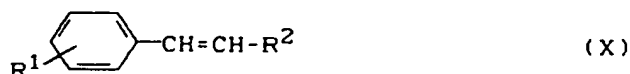


5

worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für H, COOM, COO- C_1 - C_{12} -Alkyl, NO_2 , COO- C_6 - C_{10} -Aryl, CO- C_1 - C_{12} -Alkyl, CO- C_6 - C_{10} -Aryl, O- C_6 - C_{12} -Aryl, O- C_1 - C_{12} -Alkyl stehen,

10 der Formel (X)



15

worin

R^1 und R^2 die obengenannte Bedeutung haben.

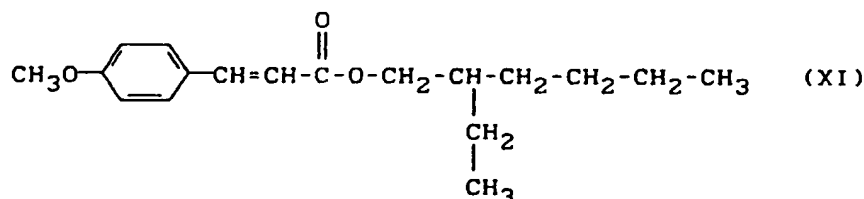
Als Beispiele für Verbindungen der Formel (IX) seien genannt:

20 Stilben-2-carbonsäure, Stilben-3-carbonsäure, Stilben-4-carbonsäure sowie die geradkettigen oder verzweigten C_1 - C_{12} -Alkylester dieser Carbonsäuren, die sich z.B. von folgenden Alkoholen ableiten: Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, tert-Butanol, die isomeren Pentanole, Hexanole.

Ferner seien genannt: Stilben-4,4'-dicarbonsäure, Stilben-3,3'-dicarbonsäure, Stilben-2,2'-dicarbonsäure sowie die geradkettigen oder verzweigten C_1 - C_{12} -Alkylester dieser Carbonsäuren, die sich ebenfalls von

25 den obengenannten Alkoholen ableiten. Stilben-2-carbonsäure bzw. Stilben-2-carbonsäurealkylester sind wichtige und nach den erfindungsgemäßen Verfahren einfach und preiswert zugängliche Vorstufen für Dibenzosuberone, einem Zwischenprodukt für Pharmazeutika.

Als Beispiele für Verbindungen der Formel (X) seien insbesondere Verbindungen genannt, in denen R^1 für H oder C_1 - C_{12} -Alkoxy und R^2 für COOH oder COO- C_1 - C_{12} -Alkyl stehen, wie z.B. Zimtsäure oder substituierte Zimtsäureester. Genannt sei p-Methoxyzimtsäure-2-ethyl-hexylester (XI), ein wichtiger UV-Absorber



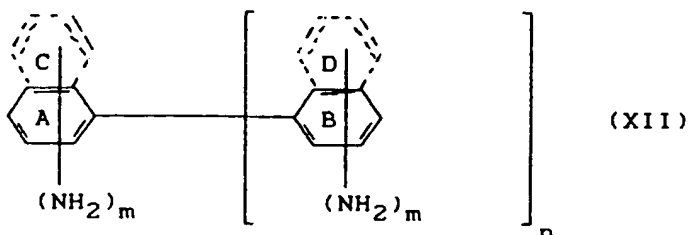
35

40

Die Verbindungen der Formel (II) können in an sich bekannter Weise aus Verbindungen der Formel (XII)

45

50



55

worin

m und n die oben genannte Bedeutung haben, und die Ringe A, B, C und D gegebenenfalls weitere Substituenten, wie unter Formel (I) für diese Ringe

aufgeführt, tragen,

beispielsweise durch Behandeln mit Nitriten oder mit Alkylnitriten in Gegenwart von Säuren in wäßriger oder organischer Lösung hergestellt werden (vgl. z.B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band X/3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965, Seite 7 ff).

- 5 Beim Diazotieren in organischer Lösung kann es vorteilhaft sein, das entstehende Wasser z.B. durch wasserbindende Zusätze zu entfernen. Solche wasserbindenden Zusätze sind z.B. Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Kupfersulfat, Calciumchlorid oder auch Molekularsiebe.

In bestimmten Fällen ist es möglich, bei Anwesenheit mehrerer NH_2 -Gruppen in den Verbindungen der Formel (II) gezielte Diazotierungen vorzunehmen, siehe z.B. Houben-Weyl, Methoden der organischen
10 Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965, Band X/3, Seite 39 ff zur einfachen oder zweifachen Diazotierung aromatischer Diamine.

Die Diazoniumsalze der Formel (II) bzw. (IIa) und (IIb) lassen sich in bestimmten Fällen isolieren und in das erfindungsgemäße Verfahren einsetzen. Es ist aber auch möglich, die bei der Herstellung anfallende Lösung oder Suspension des Diazoniumsalzes einzusetzen. Man kann die Umsetzung in dieser Lösung
15 oder Suspension des Diazoniumsalzes vornehmen, indem man mit der Verbindung der Formel (III) versetzt, gegebenenfalls Base, gegebenenfalls Komplexbildner, und Palladium-Katalysator zusetzt und den Reaktionsansatz, wenn nötig, bis zur Gasentwicklung erwärmt.

Man kann das erfindungsgemäße Verfahren aber auch so durchführen, daß zunächst in einem geeigneten Lösungsmittel Palladium-Katalysator, gegebenenfalls ein Komplexbildner, gegebenenfalls eine
20 Base und die Verbindung der Formel (III) vorgelegt werden, und dann bei der zur Reaktion nötigen Temperatur das Diazoniumsalz der Formel (II) bzw. (IIa) oder (IIb) oder die Lösung bzw. Suspension des entsprechenden Diazoniumsalzes z.B. aus einem gegebenenfalls gekühlten Vorratsbehälter zudosiert werden.

Besonders dann, wenn die Verbindung der Formel (III) bei der Reaktionstemperatur flüssig ist, kann bei
25 dieser Verfahrensvariante auf ein Lösungsmittel verzichtet werden.

Der Pd-Katalysator kann nach beendeter Reaktion zurückgewonnen werden, wobei die Art und Weise der Rückgewinnung sich unter anderem nach der Art des eingesetzten Katalysators und des verwendeten Lösungsmittels richtet. Im Prinzip wird eine Verteilung von Reaktionsprodukt und Katalysator auf verschiedene, gut voneinander trennbare Phasen angestrebt. Ist z.B. das Reaktionsprodukt im Reaktionsmedium
30 löslich, der Katalysator aber nicht, sei es, weil er sich auf einem Träger wie z.B. Aktivkohle befindet oder weil er als metallisches Palladium vorliegt, dann läßt sich der Katalysator durch einfache Filtration abtrennen und das Reaktionsprodukt kann aus dem Filtrat isoliert werden. Liegt umgekehrt ein im Reaktionsgemisch löslicher Katalysator, z.B. ein Pd-Komplex, neben ungelöstem Produkt vor, kann zunächst das Produkt durch Filtration und anschließend der Katalysator aus dem Filtrat isoliert werden. Gegebenenfalls kann auch
35 das den Katalysator enthaltende Filtrat erneut in das erfindungsgemäße Verfahren zurückgeführt werden. Liegen sowohl der Katalysator als auch das Reaktionsprodukt gelöst vor, kann man die Trennung durch geeignete Maßnahmen wie z.B. Aussalzen des Produkts, Ausfällen einer Komponente durch Zugabe eines Lösungsmittels geeigneter Polarität oder Extraktion einer Komponente mit einem geeigneten Lösungsmittel herbeiführen. Wenn Katalysator und Reaktionsprodukt in Reaktionsmedium unlöslich sind, lassen sich beide
40 durch Filtration gemeinsam isolieren und anschließend z.B. durch Behandeln mit einem Lösungsmittel, das nur eine Komponente löst, trennen.

Der Katalysator kann, gegebenenfalls nach entsprechender Aufbereitung, wieder in das Verfahren zurückgeführt werden.

45 Beispiele

Beispiel 1

Zur Lösung von 5,2 g Anilin-2-sulfonsäure und 1,3 g NaOH in 40 ml H_2O gab man 13 ml konz. HCl und
50 tropfte bei 0 bis 5°C 2,3 g NaNO_2 gelöst in 5 ml Wasser zu. Nach ca. 10 min wurde mit verdünnter NaOH neutralisiert. Man gab 3,46 g Na_2CO_3 zu, leitete über einen Rohrrührer Ethylen ein, gab 0,068 g $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ zu und rührte 2 h bei Raumtemperatur. Dann wurde zur Trockne eingedampft und das Produkt mit Methanol aus dem festen Rückstand extrahiert. Nach dem Eindampfen des Methanols verblieben 5,3 g (86 %) Styrol-2-sulfonsäure, Na-Salz.

55 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6):
5,2 (dd, 1H)
5,7 (dd, 1H)
7,15-7,4 (m, 2H)
7,55-7,85 (m, 3H)

Beispiel 2

Zu 17,3 g Anilin-2-sulfonsäure in 300 ml Methanol tropfte man zunächst 18 g Eisessig und dann 11,7 g Isoamylnitrit zu und ließ eine halbe Stunde bei Raumtemperatur nachrühren. Über einen Rohrrührer wurde
 5 Ethylen eingeleitet, man gab zunächst 113 mg $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ zu und dann portionsweise 27,6 g Kaliumcarbonat. Nach beendeter Zugabe wurde noch 1 Std. nachgerührt, dann ein Teil des Methanols abdestilliert. Man filtrierte von unlöslichen Salzen ab und dampfte das Filtrat zur Trockne ein.
 Ausbeute: 18,4 g (83 %) Styrol-2-sulfonsäure, K-Salz.

10 Beispiel 3

Es wurde verfahren wie in Beispiel 2, anstelle von Kaliumcarbonat wurde Natriumcarbonat verwendet.
 Ausbeute: 16,3 g (79 %) Styrol-2-sulfonsäure, Na-Salz.

15 Beispiel 4

Es wurde verfahren wie in Beispiel 2, anstelle von Kaliumcarbonat wurde eine Lösung von 16 g NaOH in 200 ml Methanol langsam zugegeben.
 Ausbeute: 17,9 g (87 %) Styrol-2-sulfonsäure, Na-Salz.

20

Beispiel 5

Es wurde verfahren wie in Beispiel 4, anstelle von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ wurde Palladium-schwarz verwendet.
 Ausbeute: 16,7 g (81 %) Styrol-2-sulfonsäure, Na-Salz.

25

Beispiel 6

Es wurde verfahren wie in Beispiel 4, anstelle von Pd-schwarz wurde 10 % Pd auf Kohle verwendet.
 Ausbeute: 15,2 g (74 %) Styrol-2-sulfonsäure, Na-Salz.

30

Beispiel 7

Zu 6,88 g 4,4'-Diaminobiphenyl-3,3'-disulfonsäure und 6,9 ml Eisessig in 100 ml Methanol tropfte man zwischen 10 und 20 °C 5,32 ml Isoamylnitrit. Dann gab man 5,2 g Styrol und 45 mg $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ zu und
 35 tropfte eine Lösung von 6,4 g NaOH in 100 ml Methanol zu. Man rührte 2 Std. bei Raumtemperatur nach, engte zur Trockne ein, nahm den Rückstand in Wasser auf, filtrierte und salzte aus.
 Ausbeute: 8,7 g (79 %) 4,4'-Distyrylbiphenyl-3,3'-disulfonsäure, Di-Na-Salz.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$: = 7.21 (d, 2H), 7.30 (m, 2H), 7.41 (m, 4H), 7.57 (m, 4H), 7.68 (m, 2H), 7.92 (m, 2H), 8.18 (d, 2H), 8.33 (d, 2H).

40

Beispiel 8

Zur 5,7 g 2-Aminobenzolsulfonsäure und 13 ml konz. HCl in 40 ml Wasser tropfte man bei 0 bis 5 °C eine Lösung von 2,3 g NaNO_2 in 5 ml Wasser. Der Niederschlag wurde abgesaugt und in 100 ml Acetonitril
 45 zusammen mit 4,06 g Natriumacetat suspendiert. Unter einem Druck von 50 bar Ethylen wurde eine Lösung von 347 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium in 20 ml Toluol zugegeben. Nach 2 Stunden bei Raumtemperatur wurde abgesaugt und getrocknet. Man erhielt 4,4 g (71 %) Styrol-2-sulfonsäure, Na-Salz, die nach dem $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ nur geringfügig mit Natriumacetat verunreinigt war.

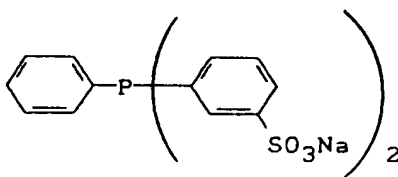
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ = 5,2 (dd, 1H), 5,7 (dd, 1H), 7,15 bis 7,40 (m, 2H), 7,5 bis 7,9 (m, 3H)

50

Beispiel 9

Das Diazoniumsalz der 2-Aminobenzolsulfonsäure wurde wie in Beispiel 8 beschrieben hergestellt, abgesaugt und zusammen mit 3,45 g Natriumcarbonat in 100 ml Wasser vorgelegt. Unter einem Druck von
 55 50 bar Ethylen wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 68 mg $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und 560 mg einer Verbindung der Formel

5



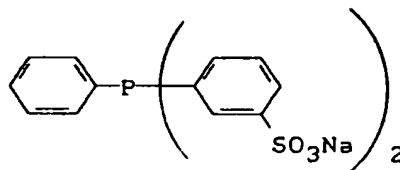
10 in 10 ml Wasser zugegeben und die Reaktionsmischung 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde zur Trockne eingedunstet und das Produkt mit Methanol aus dem Rückstand extrahiert. Man erhielt 4,8 g (78 %) Styrol-2-sulfonsäure, Na-Salz.

Beispiel 10

15

Das Diazoniumsalz der 2-Aminobenzolsulfonsäure wurde wie in Beispiel 9 hergestellt, die entstandene Suspension wurde mit wäßriger Natronlauge neutralisiert und dann mit 3,46 g Natriumcarbonat versetzt. Unter einem Druck von 50 bar Ethylen wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 68 mg $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und

20



25

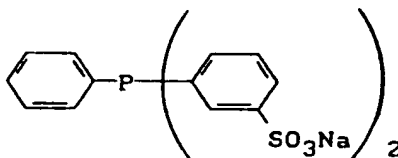
in 10 ml Wasser zugegeben und die Reaktionsmischung 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach 30 Aufarbeitung wie in Beispiel 9 beschrieben, erhielt man 4,4 g (71 %) Styrol-2-sulfonsäure, Na-Salz.

Beispiel 11

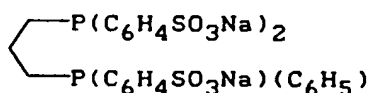
35

Es wurde verfahren wie in Beispiel 10, anstelle der Verbindung der Formel

40



45 wurden jedoch 430 mg der Verbindung der Formel



50

zugemischt. Ausbeute: 4,7 g (77 %) Styrol-2-sulfonsäure, Na-Salz.

Beispiel 12

55

10,1 g Anilin-2-sulfonsäure (85 %) wurden in 40 ml Natronlauge (6 %) gelöst und mit 40 ml konz. HCl versetzt. Zur entstandenen Suspension tropfte man bei einer Temperatur von 0 bis 5°C 12 ml wäßrige NaNO_2 -Lösung zu und rührte den Ansatz 30 Minuten bei dieser Temperatur nach. Man gab nacheinander

50 g Natriumacetat, 300 ml Methanol und 0,5 g Bis(dibenzylidenaceton-2,2'-disulfonsäuredinatriumsalz)-palladium(0) hinzu und rührte den Ansatz bei 20 °C 3 Stunden unter einem Ethylendruck von 20 bar. Anschließend wurde filtriert, zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Ethanol ausgerührt. Es wurde erneut filtriert und eingedampft. Man erhielt 7,4 g (72 %) Styrol-2-sulfonsäure, Na-Salz.

5 Das verwendete Bis(dibenzylidenaceton-2,2'-disulfonsäuredinatriumsalz)palladium(0) wurde wie folgt erhalten:

4,4 g Dibenzyliden-2,2'-disulfonsäuredinatriumsalz und 3,0 g Natriumacetat wurden in 150 ml Methanol gelöst und unter Stickstoffatmosphäre auf 60 °C erwärmt. Nach Zugabe von 0,71 g Palladium(II)-chlorid wurde der Ansatz weitere 4 Stunden bei dieser Temperatur gerührt, anschließend abgekühlt und abgesaugt.

10 Man trocknete den Filtrerrückstand im Vakuum und erhielt 2,8 g (71 %) Bis(dibenzylidenaceton-2,2'-disulfonsäuredinatriumsalz)palladium(0).

Das als Ausgangsmaterial verwendete Dibenzylidenaceton-2,2'-disulfonsäuredinatriumsalz wurde folgendermaßen hergestellt:

15 Zu einer Lösung von 30 g NaOH in 150 ml Wasser wurde bei 25 °C innerhalb von 15 Minuten eine Lösung von 44 g Benzaldehyd-2-sulfonsäure, Na-Salz und 5,8 g Aceton in 100 ml Wasser gegeben. Man rührte den Ansatz noch 30 Minuten bei 25 °C nach, filtrierte anschließend und wusch den Filtrerrückstand mit wenig Eiswasser. Nach Trocknen des Filterkuchens im Vakuum verblieben 37,5 g (85 %) Dibenzylidenaceton-2,2'-disulfonsäuredinatriumsalz.

20 Beispiel 13

In eine Suspension von 17,3 g Anilin-2-sulfonsäure in 300 ml Methanol wurden bei 40 °C 10 g HCl-Gas eingeleitet. Der Ansatz wurde 2 Stunden bei dieser Temperatur nachgerührt, anschließend auf 20 °C abgekühlt und tropfenweise mit 12,6 g Amylnitrit versetzt. Nach einer weiteren Stunde wurden 34 g Natriumacetat zugegeben und über einen Begasungsrührer 20 g Ethylen in die Suspension eingeleitet. 25 Anschließend gab man 0,7 g Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid hinzu und rührte den Ansatz 5 Stunden unter einem lebhaften Ethylenstrom. Nach dieser Zeit wurde abgesaugt und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Es verblieben 15,8 g (77 %) Styrol-2-sulfonsäure, Na-Salz.

30 Beispiel 14

Man wiederholte das Beispiel 13, verwendete aber anstelle von Anilin-2-sulfonsäure die gleiche Menge Anilin-4-sulfonsäure und anstelle von Methanol das gleiche Volumen iso-Propanol. Es wurden 15,0 g (73 %) Styrol-4-sulfonsäure, Na-Salz erhalten.

35

Beispiel 15

13,0 g Anilin-2-sulfonsäure wurden in 200 ml Methanol suspendiert und mit 20 g Eisessig versetzt. Unter Stickstoffatmosphäre tropfte man bei einer Temperatur von 0 bis 5 °C 9,5 g Amylnitrit zu und rührte 40 die Suspension 1 Stunde nach. Anschließend wurde eine Lösung von 15 g NaOH in 100 ml Methanol so zugetropft, daß die Temperatur des Ansatzes 20 °C nicht überstieg. Nach Zugabe von 0,5 g Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) rührte man den Ansatz 3 Stunden bei 20 °C unter einem Ethylendruck von 20 bar, saugte anschließend ab und dampfte das Filtrat zur Trockne ein. Man erhielt 12,1 g (78 %) Styrol-2-sulfonsäure, Na-Salz.

45

Beispiel 16

Verwendete man anstelle von Anilin-2-sulfonsäure die gleiche Menge Anilin-3-sulfonsäure, so erhielt man nach der in Beispiel 15 angegebenen Methode 11,0 g (71 %) Styrol-3-sulfonsäure, Na-Salz.

50

Beispiel 17

Zu 41,1 g Anthranilsäure und 24 ml konz. H₂SO₄ in 300 ml Wasser tropft man bei 0-5 °C 20,7 g Natriumnitrit in 50 ml Wasser und läßt 20 Minuten bei dieser Temperatur nachrühren. Ein eventuell vorhandener Nitritüberschuß wird durch Zugabe von Amidosulfonsäure zerstört. Die Lösung des so 55 bereiteten Diazoniumsalzes tropft man bei ca. 60 °C zu einem schnell gerührten Gemisch von 62,4 g Styrol und 20 ml Wasser, gleich nach Beginn der Zugabe versetzt man mit 68 mg Pd(OAc)₂. Nach beendeter Zugabe und Gasentwicklung läßt man abkühlen, saugt ab, wäscht mit warmem Wasser nach und trocknet

bei 60 °C. Man erhält 62,5 g (93 %) Stilben-2-carbonsäure vom Fp. 158-159 °C, Lit 158-160 °C, Chem. Ber. 27, 2506 (1894).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7,0 (d, 1H) 7,2-7,4 (m, 4H), 7,43-7,60 (m, 3H), 7,7 (m, 1H); 7,95-8,15 (m, 2H), 10,2 (breit, 1H).

5

Beispiel 18

Zu 30,2 g Anthranilsäuremethylester und 16 ml konz. H₂SO₄ in 200 ml Wasser tropft man bei 0-5 °C eine Lösung von 13,8 g Natriumnitrit in 30 ml Wasser und rührt nach beendeter Zugabe noch 15 Minuten bei dieser Temperatur. Ein eventuell vorhandener Nitritüberschuß wird durch Zugabe von Amidosulfonsäure zerstört. Dann versetzt man mit 16,4 g Natriumacetat, 41,6 g Styrol und 45 mg Pd(OAc)₂ und erwärmt bis zum Ende der Gasentwicklung auf 60-70 °C. Nach beendeter Gasentwicklung werden die Phasen getrennt, die wäßrige Phase noch 1 x mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen werden 2 x mit Wasser gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 45,6 g (95 %) Stilben-2-carbonsäuremethylester, nach GC (SE 30, 100-300 °C) 90 %ig.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3,9 (s, 3H), 6,98 (d, 1H), 7,2-7,6 (m, 7H), 7,7 (m, 1H), 7,85-8,05 (m, 2H)

Beispiel 19

Man verfährt wie in Beispiel 19, setzt aber nur 22,5 mg Pd (OAc)₂ ein. Man erhält 44,3 g (93 %) Stilben-2-carbonsäuremethylester, nach GC (SE 30, 100-300 °C) 84 %ig.

Beispiel 20

Zur auf etwa 10 °C gekühlten Lösung von 123 g p-Anisidin und 100 ml konz. H₂SO₄ in 400 ml Methanol gibt man langsam 117 g Amylnitrit und rührt nach beendeter Zugabe noch 40 Minuten ohne Kühlung. Man versetzt mit 95 g Acrylsäuremethylester und 112 mg Pd(OAc)₂ und erwärmt bis zum Ende der Gasentwicklung auf ca. 55 °C. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und bei 40 °C getrocknet. Man erhält 167 g (87 %) p-Methoxyzimtsäuremethylester, Fp. 88-89 °C, Lit 89 °C.

30

Beispiel 21

Man verfährt wie in Beispiel 20, ersetzt aber Amylnitrit durch die entsprechende Menge Methylnitrit. Ausbeute 180 g (94 %).

35

Beispiel 22

Zur auf etwa 10 °C gekühlten Mischung von 123 g p-Anisidin und 100 ml konz. H₂SO₄ in 500 ml 2-Ethylhexanol gibt man langsam 117 g Amylnitrit und rührt nach beendeter Zugabe noch 40 min. Man versetzt mit 202 g Acrylsäure-(2-ethylhexylester) und 112 mg Pd(OAc)₂ und erwärmt bis zum Ende der Gasentwicklung auf ca. 65 °C.

40

Man verdünnt mit Wasser und extrahiert das Produkt mit Methylenchlorid. Die organische Phase wird noch 2 mal mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert. Man erhält 241 g (83 %) p-Methoxyzimtsäure-(2-ethylhexylester).

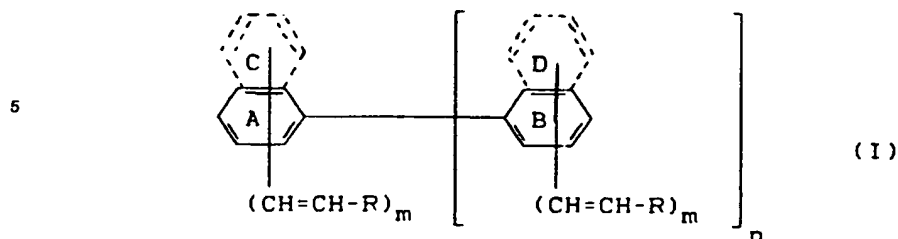
45

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,8-1,9 (m, 15H), 3,8 (s, 3H) 4,1 (m, 2H), 6,3 (d, 1H), 6,9 (m, 2H), 7,5 (m, 2H), 7,7 (d, 1H)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von substituierten Olefinen, dadurch gekennzeichnet, daß man Aryldiazoniumsalze mit Olefinen in Gegenwart eines Palladium-Katalysators umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I)

55



worin

R für H, C₁-C₁₂-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C₆-C₁₀-Aryl, gegebenenfalls substituiertes Hetaryl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen und 1 bis 3 Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, sowie für CN, COOM, COO-C₁-C₁₂-Alkyl oder SO₃M steht,

15

n für 0 oder 1 steht,

wobei für den Fall, daß n für Null steht, die freie Valenz an Ring A durch Wasserstoff abgesättigt ist,

20 m für 1 oder 2 steht

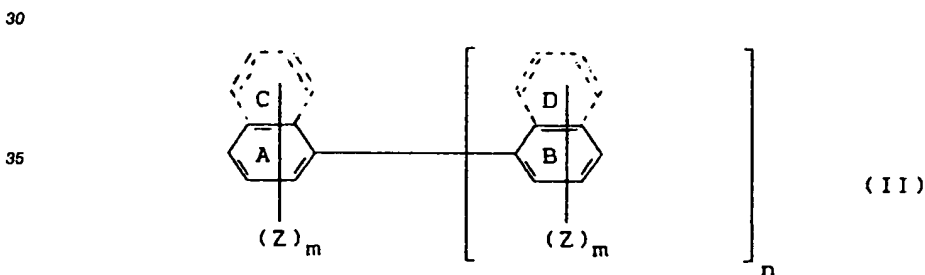
und

die Ringe A, B, C, D und die genannten Aryl- oder Hetarylreste weiterhin durch einen oder mehrere Substituenten aus der Reihe Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, CF₃, OCF₃, CN, NO₂, COOM, COO-C₁-C₁₂-Alkyl, SO₃M, CO-C₁-C₁₂-Alkyl, CO-C₆-C₁₀-Aryl, C₆-C₁₀-Aryl, Hetaryl, gegebenenfalls durch C₁-C₁₂-Alkyl substituiertes Amino, substituiert sein können und

25

M ein übliches Kation bedeutet

durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (II)



worin

Z für N₂⁺G steht,

G für ein übliches Gegenion steht und

45 m und n die oben genannte Bedeutung haben,

wobei für den Fall, daß n für Null steht, die freie Valenz an Ring A durch Wasserstoff abgesättigt ist,

und die Ringe A, B, C und D gegebenenfalls durch einen oder mehrere der oben für diese Ringe genannten Substituenten substituiert sein können

50

mit einer Verbindung der Formel (III)



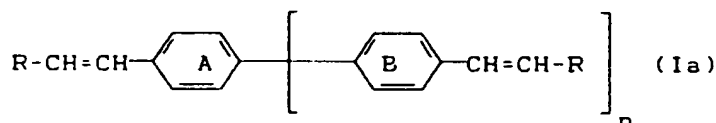
55 worin

R die oben genannte Bedeutung hat.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart

einer Base durchführt.

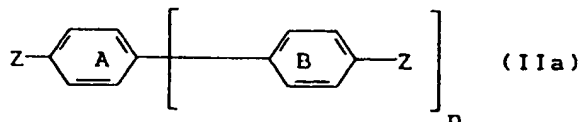
4. Verfahren nach Ansprüchen 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß als Palladium-Katalysatoren metallisches Palladium, organische oder anorganische Palladiumverbindungen, gegebenenfalls in Kombination mit Verbindungen die mit Palladium oder Palladiumsalzen Komplexe bilden, oder Gemische dieser Stoffe eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Wasser oder Alkoholen oder Gemischen dieser Lösungsmittel durchgeführt und als Katalysator Palladium oder ein Palladiumsalz eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Wasser in Gegenwart eines Palladiumkomplexes durchgeführt wird, wobei der eingesetzte Komplexbildner hydrophile Reste enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der eingesetzte Komplexbildner mindestens eine Sulfonsäuregruppe enthält.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator ein 1 bis 8 Sulfogruppen enthaltendes Bis(dibenzylidenacetone)palladium verwendet wird.
9. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2 zur Herstellung von Verbindungen der Formel (Ia)



worin

R und n die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben, wobei für den Fall, daß n für Null steht, die freie Valenz am Ring A durch Wasserstoff oder einen für den Ring A genannten Substituenten abgesättigt ist, und die Ringe A und B weitere, wie in Anspruch 2 für diese Ringe angegebene Substituenten tragen können,

durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (IIa)



worin

Z und n die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben, und die Ringe A und B weitere, wie in Anspruch 2 für diese Ringe angegebene Substituenten tragen können

mit einer Verbindung der Formel (III)



worin

R die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung hat.

10. Verfahren nach Ansprüchen 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Formel (II) mit

Ethylen umgesetzt werden.

11. Verfahren nach Ansprüchen 1, 2, 3, 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Aryldiazoniumsalze der Formel (II) bzw. (IIa) Sulfoaryldiazoniumsalze eingesetzt werden.
- 5 12. Verfahren nach Ansprüchen 1, 2, 3, 9 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R in der Formel (III) für H oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht.
- 10 13. Verfahren nach Ansprüchen 1, 2, 3, 9, 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Aryldiazoniumsalze der Formel (II) bzw. (IIa) Sulfobenzoldiazoniumsalze eingesetzt werden.
14. Verfahren nach Ansprüche 1 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Ethylen mit Hilfe einer Intensivbegasungseinrichtung in das Reaktionsgemisch eingeleitet wird.
- 15 15. Verfahren nach Ansprüchen 1, 10 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Intensivbegasungseinrichtung für das Ethylen ein Oberflächenbegaser oder ein Volumenbegaser, bevorzugt ein Volumenbegaser eingesetzt wird, wobei die Reaktionsmischung gegebenenfalls durch ein zusätzliches Mischorgan homogenisiert wird.

20

25

30

35

40

45

50

55

BEST AVAILABLE COPY



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 5452

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN. Bd. 52, Nr. 9, September 1979, TOKYO JP Seiten 2609 - 2610; K. KIKUKAWA ET AL.: 'Reaction of Diazonium Salts with Transition Metalls. II. Palladium-catalyzed Arylation of Ethylene with Arenediazonium Salts' * das ganze Dokument *	1-4, 9, 10	C07C303/32 C07C51/353 C07C67/343 C07C309/29 C07C309/32 C07C63/66 C07C69/76 C07C69/618
X	TETRAHEDRON, (INCL. TETRAHEDRON REPORTS) Bd. 37, Nr. 1, 1981, OXFORD GB Seiten 31 - 36; K. KIKUKAWA ET AL.: 'Reaction of Diazonium Salts with Transition Metalls - III. Palladium(0)-Catalyzed Arylation of Unsaturated Compounds with Arenediazonium Salts' * das ganze Dokument; in besonderen Seite 32, Tabelle 1, run 3-9 und 13 *	1-4, 9	
D, A	DE-A-2 325 302 (NIPPON KAYAKU K.K.) * Seite 37; Anspruch 14 * * Seite 8, Absatz 4 - Seite 9, Absatz 2 * * Seite 26 - Seite 28; Beispiel 7 und Tabelle VII *	1-5, 9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 405 389 (MITSUBISHI KASEI CORPORATION) * das ganze Dokument; in besonderen Seite 7, Zeile 20 - Zeile 28 und Seite 9, Tabelle 4, Beispiel 26 *	1	C07C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemerit DEN HAAG		Abschließdatum der Recherche 16 JULI 1992	Prüfer FINK D.G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		* : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	